



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Off nl gungsschrift**
⑩ **DE 197 07 577 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 197 07 577.0
⑦② Anmeldetag: 26. 2. 97
⑦③ Offenlegungstag: 27. 8. 98

⑥① Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/78
C 08 G 18/48
C 08 G 18/66
C 08 L 75/08
C 08 J 9/00
C 08 K 11/00
B 29 C 44/00
// (C08G 18/78,
101:00)C07C 275/62,
265/12,265/14

DE 197 07 577 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Grönen, Jürgen, Dr., 51491 Overath, DE; Schmidt,
Manfred, Dr., 41540 Dormagen, DE; Scholz, Uwe,
Dr., 51065 Köln, DE; Wegener, Gerhard, Dr., 40822
Mettmann, DE; Woynar, Helmut, Dr., 41540
Dormagen, DE

⑥⑤ Entgegenhaltungen:
DE 31 19 152 A1
EP 03 52 528 A2
EP 00 62 823

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥④ Elastische Biuret-modifizierte Polyurethanschaumstoffe sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung

⑥⑦ Beschrieben werden elastische Polyurethanschaumstoffe mit einer Dichte von 25 bis 60 kg/m³, erhältlich durch die Umsetzung
a) einer Polyisocyanatkomponente, enthaltend ein Toluylendiisocyanat mit Biuretstruktur mit einem NCO-Wert im Bereich von 33 bis 47 Gew.-%,
b) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 12000, einer Funktionalität ≥ 2 , einem Gesamtwassergehalt ≤ 8 Gew.-Teilen und gegebenenfalls einem Feststoffgehalt ≤ 40 Gew.-Teilen,
c) gegebenenfalls einer weiteren Polyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 1000 und einer Funktionalität ≥ 2 ,
d) gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Hilfs-, Zusatz- und Flammenschutzmitteln,
e) gegebenenfalls Treibmitteln,
unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 30 bis 180, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e). Ebenfalls beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Schaumstoffe.

DE 197 07 577 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von elastischen Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von Biuret-modifiziertem Polyisocyanat mit Polyether- bzw. Polyesterpolyolen.

- 5 Die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen ist hinlänglich bekannt (PUR-Handbuch, G. Oertel 1993, Bd. 7, S. 236 ff). Polyurethanschaumstoffe finden Verwendung in der Möbel- und Automobilbranche und werden als Blockschaumware z. B. zur Herstellung von Matratzen eingesetzt.

Man unterscheidet dabei zwei Herstellungsverfahren, die besonders für den Weichformschaum von Bedeutung sind:

- 10 a) Der Heißschaum ist durch geringe Rohdichte der Schaumformteile ($\leq 35 \text{ kg/m}^3$) und einer notwendigen Wärmebehandlung nach dem Schäumprozeß (hot cure = HC-Schaum) charakterisiert.
b) Der Kaltschaum (high resilient = HR-Schaum) verzichtet auf eine nachträgliche Wärmebehandlung und liefert Schaumteile üblicherweise in einer Rohdichte $> 30 \text{ kg/m}^3$.

- 15 Der Kaltformschaum ist sowohl mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI; MDI-Abmischungen oder Prepolymer) als auch mit Toluylendiisocyanat (TDI), wobei hier auch Abmischungen mit MDI bis zu einem Mischungsverhältnis von 30 : 70 zu verstehen sind, als Isocyanatkomponenten herstellbar. Vorteilhaft für den MDI-Kaltformschaum ist die Tatsache, daß man zur Einstellung von Schaumstoffhärten üblicherweise auf den Zusatz von füllstoffhaltigen Polyethern z. B. mit Styrolacrylnitril (SAN) bzw. Polyharnstoffdispersion (PHD) als Füllstoff in der Polyolkomponente verzichten kann und daß nur durch Änderung des Mischungsverhältnisses, was durch die sogenannte Kennzahl ausgedrückt wird, der Komponente A (= Polyolformulierung) zu B (= Isocyanat) deutliche Härteänderungen resultieren (dual-hardness-Effekt).

Die resultierenden Rohdichten liegen üblicherweise bei $\geq 45 \text{ kg/m}^3$ für Sitzschaumanwendungen.

- 25 Für TDI-basierten Kaltschaum ist es Stand der Technik, daß durch Zusatz von füllstoffhaltigen Polyethern die gewünschten Schaumhärten eingestellt werden. Die Möglichkeit der Kennzahlvariation (= Änderung des Mischungsverhältnisses) zur Einstellung der Schaumhärten ist limitiert. Daher ist es für Schaumteile mit dualhardness-Effekt notwendig, über zwei unterschiedliche Polyolformulierungen, die sich hinsichtlich des Feststoffgehaltes deutlich unterscheiden, verschiedene Härtebereiche herzustellen. Die relevanten Rohdichten liegen hierbei $\geq 30 \text{ kg/m}^3$. Ein weiterer Unterschied zum MDI-Kaltformschaum liegt in den Reaktionszeiten (Start-, Fadenzieh-, Steig- und Klebfreizeit) und dem Zeitraum, nach dem das Schaumteil aus der Form entnommen werden kann (= Entformzeit). TDI-basierte Kaltformschaumstoffe haben gegenüber MDI-Kaltformschaumstoffen bei vergleichbarer Katalyse deutlich verlängerte Klebfrei- und Entformzeiten, was einer höheren Produktivität entgegensteht.

- Weiterhin nachteilig ist die Tatsache, daß mit zunehmendem Wassergehalt und/oder Feststoffgehalt der Schäumprozeß deutlich unsicherer wird, was sich in Schauminstabilität ausdrückt. Dies bedeutet letztendlich eine enge Verarbeitungsbreite, wodurch eine stabile Schaumproduktion nur schwer möglich ist und demzufolge die Ausschußrate bzw. Nacharbeit deutlich steigt. Dies wird besonders deutlich, wenn als Isocyanat reines, nicht mit MDI abgemischtes TDI (vorzugsweise TDI 80) eingesetzt wird.

- 40 Zusätzlich kommt seitens des Marktes immer stärker die Forderung nach Gewichtseinsparung bei gleichbleibenden physikalischen Schaumeigenschaften. Im Mittelpunkt steht dabei die Schaumstoffhärte. Um diese Anforderung zu erfüllen, muß auf der Seite der Polyolkomponente z. B. der Wassergehalt und/oder der Feststoffgehalt deutlich angehoben werden (EP 0 703 254), was dann zu den oben erwähnten Nachteilen führen kann. Auch die Erhöhung der Produktivität durch Reduzierung der Entformzeit, wie für MDI-Kaltschaum üblich, von derzeit ca. 4 bis 5 Minuten auf $< 2,5$ Minuten wird mit zunehmendem Nachdruck für TDI-Kaltformschaum verlangt.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, elastische Polyurethanformschaumstoffe (Kaltformstoffe) geringer Rohdichte mit hoher Schaumstoffhärte, guter Dual-hardness-Fähigkeit und möglichst kurzer Klebfreizeit und Entformzeit zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß die Verwendung von Biuret-modifiziertem TDI bei der Herstellung von flexiblen Kalt(form)schaumstoffen zu einer Reihe bemerkenswerter Vorteile, insbesondere bei Verwendung von hohen Wasser- und Feststoffgehalten der Polyolkomponenten, führt.

- 50 Gegenstand der Erfindung sind daher elastische Polyurethan-Schaumstoffe mit einer Dichte von 25 bis 60 kg/m^3 , welche erhältlich sind durch die Umsetzung

- a) eines Polyisocyanats, enthaltend ein Toluylendiisocyanat mit Biurestruktur mit einem NCO-Wert im Bereich von 33 bis 47 Gew.-%,
55 b) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 12 000, einer Funktionalität ≥ 2 , einem Gesamtwassergehalt ≤ 8 Gew.-Teilen und gegebenenfalls einem Feststoffgehalt ≤ 40 Gew.-Teilen,
c) gegebenenfalls einer weiteren Polyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 1000 und einer Funktionalität ≥ 2 ,
60 d) gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Hilfs-, Zusatz- und Flammenschutzmitteln,
e) gegebenenfalls Treibmitteln

unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 30 bis 180, vorzugsweise 60 bis 140, besonders bevorzugt 80 bis 120, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e).

- 65 Besonders bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Polyurethan-Schaumstoffe, bei denen bei der Herstellung der NCO-Wert des TDI mit Biurestruktur der Polyisocyanatkomponente a) entweder im Bereich von 33 bis 40 Gew.-% oder im Bereich von 40 bis 47 Gew.-% liegt.

In vorteilhafter Weise zeigen die erfindungsgemäßen Schäume bei einem NCO-Wert im Bereich von 33 bis 40 Gew.-%

DE 197 07 577 A 1

% gegebenenfalls selbst ohne Feststoffzusatz eine gute ansonsten nur bei MDI-Kaltschäumen erreichbare Dual-hardness-Charakteristik. Im NCO-Wertbereich von 40 bis 47 Gew.-% kann mit einem deutlich geringeren Feststoffgehalt eine gute Dual-hardness-Charakteristik als bei vergleichbaren aus unmodifizierten TDI (z. B. TDI 80) hergestellten Schäumen erreicht werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe kann bevorzugt eine Isocyanatkomponente a), die nach erfolgter Biuretisierung mit TDI, MDI, polymerem MDI abgemischt wurde, eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt setzt sich die Isocyanatkomponente z. B. folgendermaßen zusammen:

- TDI 80 (2,4 und 2,6 TDI; 80/20 GT)/TDI-Biuret/polymeres MDI (NCO: 42%)
- TDI 80/TDI-Biuret (NCO: 42%)
- TDI 80/TDI-Biuret (NCO: 40%)
- TDI 100/TDI-Biuret (NCO: 42%)
- TDI 80/TDI-Biuret (NCO: 37%).

Die Herstellung von TDI und Biuretstruktur ist schon länger bekannt und auf unterschiedliche Weise möglich, wie es in zahlreichen Patentschriften dokumentiert ist. Großtechnisch sind 3 Verfahrensweisen von Bedeutung:

1. Umsetzung von TDI mit t-Butanol (DD 214 847)
2. Umsetzung von TDI mit Wasser (DE 21 17 575)
3. Umsetzung von TDI mit Amin (DE 22 61 065, DE 11 74 759, DE 31 14 638).

All diesen 3 Verfahren gemeinsam ist die diskontinuierliche Umsetzung zum Biuret. Dabei werden bei Verfahren 1 und 2 gasförmige Reaktionsprodukte (i-Buten, CO₂) erzeugt, die entsorgt werden müssen. Zudem werden aus Amin hergestellte NCO-Gruppen wieder zurückgeführt in das Amin, was ökonomisch wenig sinnvoll ist. Daher ist das Amin-Verfahren 3 zu bevorzugen. Bei der Amin-Variante ist es notwendig, das Amin für eine gleichbleibend gute Umsetzung über die gesamte Reaktionsdauer in einem Lösungsmittel aufzunehmen, welches anschließend wieder abdestilliert werden muß.

Bevorzugt wird das TDI mit Biuretstruktur nach einem kontinuierlichen Prozeß durch Umsetzung der reinen Edukte (TDI + Amin), wie in der EP 0 277 353 beschrieben, hergestellt, ohne die Notwendigkeit einer weiteren Aufarbeitung oder nachfolgenden Entsorgung von Nebenprodukten haben zu müssen.

Besonders bevorzugt wird das TDI mit Biuretstruktur in einem einstufigen kontinuierlichen Verfahren hergestellt, indem man TDI

- a) mit organischen Diaminen mit aromatisch gebundenen Aminogruppen in einem Molverhältnis von mindestens 8 : 1 in einer Mischkammer kontinuierlich zusammenführt und
- b) bei einer Temperatur von oberhalb 180°C zur Reaktion bringt,
- c) wobei die Verweilzeit der Reaktionspartner bzw. des Reaktionsgemisches in der Mischkammer ab Vereinigung der Ausgangskomponenten maximal 60 Sekunden beträgt.

Bevorzugt setzt man für dieses Verfahren ein Gemisch aus 80 Gew.-% 2,4-Tolylendiisocyanat und 20 Gew.-% 2,6-Tolylendiisocyanat (TDI 80) oder die Gemische TDI 100 oder TDI 65 ein.

Weitere Ausgangsmaterialien sind organische Diamine mit aromatisch gebundenen Aminogruppen eines unter 300 liegenden Molekulargewichts. Bevorzugt sind 2,4-/2,6-Tolylendiamin bzw. Diphenylmethandiamine.

Bei der Durchführung werden das TDI und die Diamine kontinuierlich in solchen Mengenverhältnissen zur Umsetzung gebracht, die einem Äquivalenzverhältnis von Isocyanatgruppen zu Aminogruppen von mindestens 8 : 1, bevorzugt von 10 : 1 bis 20 : 1 entsprechen, wobei die Aminogruppen als monofunktionelle Gruppen in die Berechnung eingehen. Wesentlich ist, daß die Ausgangsmaterialien sofort nach ihrer Durchmischung bei einer Temperatur von oberhalb 180°C, vorzugsweise von oberhalb 200°C, miteinander zur Reaktion gebracht werden. Die Aufheizung des TDI muß wegen der bekannten Temperaturempfindlichkeit dieser Verbindungen innerhalb eines möglichst kurzen Zeitraums erfolgen, vorzugsweise innerhalb eines Zeitraums von weniger als 30 Sekunden.

Die kontinuierlichen Ströme der Reaktionspartner werden nach der beschriebenen Vorerwärmung in einer Mischkammer für eine Verweilzeit von maximal 60 Sekunden vereinigt.

Nach Durchlaufen der Mischkammer und der gegebenenfalls der Mischkammer nachgeschalteten Verweilzeitstrecke wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich durch geeignete Wärmeaustauscher innerhalb von höchstens 10 Minuten, stetig oder stufenweise auf eine Temperatur innerhalb des Temperaturbereichs von 120 bis 200°C, abgekühlt. Anschließend wird mit Hilfe eines hochwirksamen Kühlers möglichst schnell auf eine Temperatur von < 50°C abgekühlt, um die sonst als Nebenreaktion auftretende Dimerisierung, die zu unerwünschten Feststoffbildungen führen, zu unterdrücken.

Das so hergestellte TDI mit Biuretstruktur kann als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen elastischen Schaumstoffe vorteilhaft eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung elastischer Polyurethan-Schaumstoffe mit einer Dichte von 25 bis 60 kg/m³, bei dem man

- a) eine Polyisocyanatkomponente, enthaltend ein TDI mit Biuretstruktur mit einem NCO-Wert im Bereich von 33 bis 47 Gew.-%, besonders bevorzugt 33 bis 40 Gew.-% oder 40 bis 47 Gew.-%, mit
- b) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 12 000, einer Funktionalität ≥ 2 , einem Gesamtwassergehalt ≤ 8 Gew.-%-Teilen und gegebenenfalls einem Feststoffgehalt ≤ 40 Gew.-%-Teilen,
- c) gegebenenfalls einer weiteren Polyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 1000 und ei-

ner Funktionalität ≥ 2 ,

d) gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Hilfs-, Zusatz- und Flammenschutzmitteln sowie

e) gegebenenfalls Treibmitteln unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 30 bis 180, vorzugsweise 60 bis 140, besonders bevorzugt 80 bis 120 umgesetzt.

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können als Block- oder Formschaumstoffe hergestellt werden. Die Formschaumherstellung kann dabei als sogenanntes One-Shot-Verfahren durchgeführt werden. Es wird dabei das vorstehend beschriebene TDI mit Biuret-Struktur, gegebenenfalls in Abmischung mit weiterem MDI oder TDI, insbesondere mit TDI 80, MDI 80/20, TDI 65 oder TDI 100 eingesetzt.

Als Polyetherpolyolkomponente b) werden Polyetherpolyole bzw. deren Gemische eingesetzt, die in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen oder -gemischen hergestellt werden, wobei zur Alkoxylierung insbesondere Propylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich Ethylenoxid verwendet werden. Sie haben ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 12 000 und eine mittlere Funktionalität von > 2 . Geeignete Startermoleküle sind z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit oder Rohrzucker. Bevorzugt sind solche Polyetherpolyole, die einen primären OH-Gruppengehalt von mehr als 50% besonders bevorzugt größer 70% aufweisen. Derartige Polyetherpolyole entstehen durch endständiges Aufpfropfen von Ethylenoxid.

Besonders bevorzugt werden hochreaktive Polyole eingesetzt. Dabei handelt es sich um trifunktionelle Polyole, die neben einem hohen Molekulargewicht von üblicherweise zwischen etwa 4800 und 6000 g/mol mindestens 70% primäre Hydroxylgruppen aufweisen, so daß deren OH-Zahl zwischen 35 und 28 liegt. Dieses Polyole sind bis zu 87% aus Propylenoxid aufgebaut, enthalten aber ausschließlich Ethylenoxid-Endgruppen. Gegebenenfalls können auch Polyesterpolyole in der Komponente b) mitverwendet werden.

Die Polyetherpolyolkomponente b) kann als Feststoff das an sich bekannte Styrolacrylnitril (SAN) bis zu einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-Teilen zugesetzt sein. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe kann aber auch völlig auf die Mitverwendung von Feststoffen in der Polyetherpolyolkomponente b) sowie auch auf den Zusatz der Vernetzkomponente c) völlig verzichtet werden.

Falls eine Vernetzkomponente c) zugesetzt wird, sind als derartige Vernetzer z. B. Diethanolamin, Glycerin, Trimethylolpropan (TMP), Glykole mit einem Molekulargewicht ≤ 1000 .

Besonders bevorzugt sind Diethanolamin, Glycerin, TMP.

Weiterhin können gegebenenfalls als weitere Komponente d) noch an sich bekannte Hilfs-, Zusatz- und/oder Flammenschutzmittel zugesetzt sein. Unter Hilfsstoffen werden dabei insbesondere an sich bekannte Katalysatoren und Stabilisatoren verstanden. Als Flammenschutzmittel ist z. B. Melamin möglich.

Als gegebenenfalls einzusetzende Treibmittelkomponente e) sind alle bei der PU-Schaumstoffherstellung bekannten Treibmittel möglich. Besonders bevorzugt werden als Treibmittel wasserstoffhaltige Fluoralkane (HFCKWs) sowie niedere Alkane wie z. B. Butan, Pentan, Cyclopentan, gegebenenfalls in Abmischung untereinander und/oder unter Zusatz von Wasser verwendet.

In überraschender Weise ist es bei den erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffen möglich, eine gute Verarbeitungsbandbreite (z. B. Kennzahl- oder Temperaturvariation) und gute physikalische Eigenschaften (z. B. Stauchhärte, Zugfestigkeit) bei deutlich über dem Stand der Technik angehobenem Wasser- und/oder Feststoffgehalt in der Polyolformulierung bei der Herstellung zu erreichen. Es können somit Polyurethanformteile hergestellt werden, die einen deutlich höheren Anteil an Polyesterpolyolen aufweisen, als es bisher mit den Isocyanaten nach dem Stand der Technik möglich war. Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe zeigen eine deutliche Härtesteigerung nur durch Änderung des Mischungsverhältnisses der Isocyanat- und Polyolkomponente (dual-hardness-Fähigkeit) bei identischem Feststoffgehalt mit vergleichbaren Schaumstoffen des Standes der Technik. Gegebenenfalls kann auf den Einsatz von Feststoff gänzlich verzichtet werden, wobei dann Formteile erhalten werden, die in der Schaumstoffhärte auf dem Niveau liegen, das üblicherweise nur durch Mitverwendung von feststoffhaltigen Polyetherpolyolen erreicht werden kann.

Bei den erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffen kann erfindungsgemäß durch den Einsatz von TDI mit Biuretstruktur bei der Schaumstoffproduktion eine deutliche Verkürzung der Klebfreizeit bei ansonsten für Standard-Mischungen üblichem Katalysatorgehalt und damit eine rasche Entformzeit nach Beendigung des Schäumprozesses erreicht werden. Überraschenderweise kommt es dabei nicht zu einer deutlichen Verkürzung der Reaktionszeiten, wie es sonst üblicherweise durch die Erhöhung der Katalysatormenge zur Erzielung kürzerer Entformzeiten beobachtet wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu beschränken.

Beispiele

Freischaumherstellung (Labor)

Die auf 25°C konditionierten Komponenten werden mittels Rührer (LM34-Rührwerk) durch folgende Vorgehensweise zur Reaktion gebracht: Die Isocyanat-Komponente wird in das Reaktionsgefäß, das die Polyolformulierung enthält, gegeben. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Auslaufzeit der Isocyanatkomponente 3 Sekunden beträgt. Anschließend werden die Komponenten in ihrem Reaktionsgefäß mittels Rührer vermischt. Die Drehzahl wird zu diesem Zweck von der Mindestdrehzahl (800 U/min), unmittelbar nach Eintauchen des Rührteilers, innerhalb von 1 Sekunde auf Höchstdrehzahl (4200 U/min) gesteigert. Nach insgesamt 3 Sekunden Rührdauer wird der größte Teil des Reaktionsgemisches sofort in ein durch einen Holzkasten stabilisiertes Papierpäckchen (H 13 cm/B 13 cm, T 25 cm) überführt.

Bestimmung der Startzeit

Die Startzeit ist der Zeitraum vom Beginn der Vermischung (Eintauchen des Rührteilers) bis zum deutlich erkennbaren Reaktionsbeginn. Der Reaktionsbeginn stellt sich durch Volumenzunahme/Viskositätsanstieg und Farbänderung des

reagierenden Gemisches dar.

Bewertung des Steigverhaltens

Der Schaum wird während der gesamten Steigphase hinsichtlich seines Steigverhaltens im Vergleich zum Nullschaum beobachtet. Beurteilungskriterien sind dabei u. a. Einreißen der Oberfläche, Entgasungsvorgänge. 5

Bestimmung der Abbindezeit

Die Abbindezeit ("Fadenziehzeit") ist ein Maß für die Polymerbildungsreaktion. Sie wird ermittelt, indem mit einem dünnen Rundholzstäbchen kurz vor dem erwarteten Abbindezeitpunkt (Erfahrungswert), wiederholt in das aufsteigende Reaktionsgemisch gestochen wird. Der Zeitraum vom Vermischungsbeginn bis zu dem Zeitpunkt, an dem beim Herausziehen an dem Rundholzstäbchen Fäden (TDI-/VT-Systeme) oder Pocken (MDI-Systeme) entstehen bzw. hängen bleiben, gilt als Abbindezeit. 10

Bestimmung der Steigzeit

Unter Steigzeit wird die Zeitspanne zwischen Vermischungsbeginn und maximaler vertikaler Schaumausdehnung verstanden. Bei MDI-Systemen, die aufgrund ihrer Offenzeitigkeit wieder absacken, gilt der Übergangspunkt von der Steigphase in die Sackphase als Ende der Steigzeit. 15

Formteilherstellung

Die Verarbeitung der Rohstoffe erfolgt nach dem Reaktionsspritzgußverfahren (RSG-Verfahren). Es handelt sich dabei um eine Fülltechnik, bei der die hochaktiven, flüssigen Ausgangskomponenten über Dosier- und Mischaggregate in kurzer Zeit in die Form eingetragen werden. 25

Die Rohstoffkomponenten werden auf 25 bis 27°C temperiert. Vor der eigentlichen Formteilherstellung wird zunächst die vorgegebene Form (20 l-Metallform) auf die für den Schäumprozeß erforderliche Temperatur von ca. 55°C gebracht. Danach werden anhaftende Schaumreste von Vorversuchen entfernt, die Entlüftungsschlitze bzw. die Entlüftungsbohrungen gereinigt und schließlich die Formeninnenwand mit einem geeigneten Trennmittel beaufschlagt. Nachdem Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis (= Kennzahl) und Förderzeit der Rohstoffkomponenten bzw. der Maschine eingestellt wurden, erfolgt die Formteilmontage durch maschinelle Rohstoffvermischung und zeilenförmigen Austrag des schäumfähigen Gemisches in die Form. Wenn der aufsteigende Schaum ca. 2/3 des Formenvolumens ausgefüllt hat, verschließt man die Form fest. Nach Ablauf der Rohstoffsystem-spezifischen Formenstandzeit wird die Form geöffnet. 30

Eingesetzte Rohstoffe

Polyether 1: TMP + PO/EO	OHZ: 28 mg KOH/g mw: 6000	
Polyether 2: TMP + PO/EO	OHZ: 35 mg KOH/g mw: 4800	
Polyether 3: 20% SAN-Copolymerisat im Polyether	OHZ: 28 mg KOH/g	40
Polyether 4: 38% SAN-Copolymerisat im Polyether	OHZ: 22 mg KOH/g	
Polyether 5: TMP + Adipinsäure/Diethylenglykol	OHZ: 60 mg KOH/g	

Katalysator 1: 2,2'-Bis(dimethylaminoethyl)ether 70%ig in Dipropylenglykol		
Katalysator 2: Triethylendiamin 33%ig in Dipropylenglykol		45
Katalysator 3: Pentamethyldipropylentriamin		
Katalysator 4: Diisopropanolamin 80%ig in Wasser		

Silikonstabilisator 1: Tegostab B 4113 der Fa. Goldschmidt		
Silikonstabilisator 2: Tegostab B 8701 der Fa. Goldschmidt		50
Silikonstabilisator 3: Tegostab B 8708 der Fa. Goldschmidt.		

Es wurden folgenden TDI-Komponenten mit Biuretstruktur für die Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe eingesetzt: 55

Isocyanat 1: TDI 80/TDI-Biuret/polymeres MDI (NCO: 42%)		
Isocyanat 2: TDI 80/TDI-Biuret (NCO: 42%)		
Isocyanat 3: TDI 80/TDI-Biuret (NCO: 40%)		
Isocyanat 4: TDI 80/TDI-Biuret (NCO: 37%)		
Isocyanat 5: TDI 100/TDI-Biuret/polymeres MDI (NCO: 42%).		60

Die Herstellung des TDI mit Biuretstruktur erfolgte auf an sich bekannte Weise, wie in der Beschreibung erläutert und wurde entsprechend mit TDI 80, TDI 100 bzw. polymeren MDI auf den angegebenen NCO-Wert abgemischt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoffe wurden mit Schaumstoffen nach dem Stand der Technik verglichen. Hierfür wurden die folgenden Isocyanatkomponenten des Standes der Technik eingesetzt. 65

Isocyanat A: TDI 80 (2,4 und 2,6-Toluylendiisocyanat; 80/20 GT)	NCO: ca. 48,3%
Isocyanat B: TDI 80/polymeres MDI	NCO: ca. 44,3%

DE 197 07 577 A 1

Isocyanat C: TDI 65 (2,4 und 2,6-TDI 65/35 GT)/polymeres MDI
 Isocyanat D: TDI 80/Bisallophanat/polymeres MDI
 Isocyanat E: MDI 80/20

NCO: ca. 43,3%
 NCO: ca. 41,0%
 NCO: ca. 32,5%

- 5 Die nachfolgenden Beispiele sind in Tabellenform angegeben. Die dabei angegebenen Reaktionszeiten, Klebfreizeiten und Entformzeiten sind dabei folgendermaßen definiert.

Reaktionszeiten = Start-/Fadenzieh-/Steigzeit bei Kennzahl 100.

Klebfreizeit = Zeit in der die Oberfläche eines Freischaums nicht mehr zum Kleben neigt bei Kennzahl 100.

- 10 Entformzeit = Zeit nachdem das Formteil aus dem Werkzeug entnommen wird.

DVR = Druckverformungsrest.

Vergleich der Prozeßzeiten bei vergleichbarer Polyolfomulierung

15

Beispiele 1 bis 6

Polyolfomulierung	Beispiel 1 erfindungsgemäß [GT]	Beispiel 2 Stand der Technik [GT]
20 Polyether 1	70	70
Polyether 3	30	30
Wasser	3,0	3,0
Katalysator 1	0,15	0,15
25 Katalysator 2	0,4	0,4
Siliconstabilisator 1	0,3	1,0
Diethanolamin	1,0	1,2
Isocyanat	1	A
30 Reaktionszeiten (sec)	7/44/79	5/43/80
Klebfreizeit (sec)	330	510
Entformzeit (sec)	140	240

Polyolfomulierung	Beispiel 3 Stand der Technik	Beispiel 4 Stand der Technik	Beispiel 5 erfindungsgemäß	Beispiel 6 erfindungsgemäß
35 Polyether 3	100	100	100	100
Wasser	4,0	4,0	4,0	4,0
40 Katalysator 1	0,1	0,1	0,1	0,1
Katalysator 3	0,35	0,35	0,35	0,35
Silikonstabilisator 3	1,0	1,0	1,0	1,0
Diethanolamin	1,2	1,2	1,2	1,2
45 Isocyanat	B	D	3	5
Kennzahl	100	100	100	100
Reaktionszeiten (sec)	6/38/69	7/36/54	8/39/77	8/36/67
Klebfreizeit (sec)	420	300	240	240

50

55

60

65

DE 197 07 577 A 1

Variation des SAN- und Wasser-Gehaltes bei Kennzahl 100

Beispiele 7 bis 13

Polyolformulierung	Beispiel 7 erfindungs- gemäß	Beispiel 8 erfindungs- gemäß	Beispiel 9 erfindungs- gemäß	Beispiel 10 erfindungs- gemäß	Beispiel 11 Stand der Technik	Beispiel 12 erfindungs- gemäß	Beispiel 13 erfindungs- gemäß
Polyether 1	60	30	15	0	0	0	0
Polyether 3	40	70	85	100	100	100	100
Wasser	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,5	5,0
Katalysator 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15
Katalysator 3	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Silikonstabilisator 2	0,6	0,6	1,0	1,0	1,0	0	0
Silikonstabilisator 3	0	0	0	0	0	0,5	0,5
Diethanolamin	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	1,0	1,0
SAN Gehalt (GT)	8	14	17	20	20	20	20
Isocyanat	1	1	1	1	A	1	1
Reaktionszeiten (sec)	4/38/77	3/33/56	4/33/50	3/33/46		3/28/57	3/29/57
Entformzeit (sec)	150	150	150	150		120	180
Bemerkungen					Kollaps		
Mechanische Eigenschaften							
Rohdichte [kg/m³]	37	37	39	38		37	34
Stauchhärte [kPa]	4,5	5,5	7	9		10	10
Zugfestigkeit [kPa]	194	210	225	235		281	245
Bruchdehnung [%]	130	120	100	100		80	80
DVR 50% [%]	6	7,4	7,2	8,0		6	9
DVR 75% [%]	7,7	9,0/9,0/9,5	8,5/9,0/9,0	9,0/10,5/10,5		12/15/18	13/15/17
Weiterreißf. [kN/m]	0,22	0,23/0,25/0,26	0,26/0,27/0,28	0,26/0,29/0,29		0,26/0,29/0,31	0,32/0,30/0,30

Vergleich der Freischäume bei 20 % Feststoff- und steigendem Wassergehalt in vergleichbarer Polvolfomulierung bei Kennzahl 100

Beispiele 14 bis 25

	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25
Polyolfomulierung	Standard	Standard	Standard	Standard	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß
Polyether 3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Wasser	4,0	5,0	6,0	5,5	4,0	6,0	7,0	8,0	4,0	6,0	7,0	8,0
Katalysator 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Katalysator 3	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Silikonstabilisator 3	0,5	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5
Diethanolamin	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,2	1,2	0,5	1,0	1,2	1,2	0,5
Isocyanat	A	A	A	A	4	4	4	4	5	5	5	5
Reaktionszeiten (sec)	6/38/69	6/38/66	6/40/—	6/37/47	8/39/77	8/38/65	8/38/48	8/37/60	6/36/67	6/33/60	6/33/48	6/35/60
Klebefzeit (sec)	420	420		420	240	240	210	210	220	220	190	190
Bemerkungen	stabil	stabil	Kollaps	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil

Vergleich der Freischäume bei 28 % Feststoffgehalt (berechnet auf die Polyolkomponente) und Kennzahlvariation in vergleichbarer Polyolformulierung

Beispiele 26 bis 34

	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30	Beispiel 31
Polyolformulierung	Standard	Standard	Standard	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß
Polyether 1	26	26	26	26	26	26
Polyether 4	74	74	74	74	74	74
Wasser	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Katalysator 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Katalysator 4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Katalysator 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Silikonstabilisator 3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Diethanolamin	1,2	1,2	1,2	1,0	1,2	1,2
Isocyanat	A	A	A	2	2	2
Kennzahl (min-max)	100	125	60	100	160	40
Reaktionszeiten (sec)	7/58/105	8/65/120	7/60/78	8/52/72	8/60/110	8/51/75

	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30	Beispiel 31	Beispiel 32	Beispiel 33	Beispiel 34
Polyolformulierung	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß	erfindungs- gemäß
Polyether 1	26	26	26	26	26	26	26	26	26
Polyether 4	74	74	74	74	74	74	74	74	74
Wasser	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Katalysator 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Katalysator 4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Katalysator 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Silikonstabilisator 3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Diethanolamin	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Isocyanat	1	1	1	5	5	5	4	4	4
Kennzahl (min-max)	100	180	30	100	180	30	100	180	30
Reaktionszeiten (sec)	8/56/75	8/71/125	8/51/68	7/41/56	7/54/140	7/44/59	8/44/75	8/60/140	7/49/68

Vergleich der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der KennzahlBeispiele 35 bis 43

Polyolformulierung	Beispiel 35 Standard	Beispiel 36 Standard	Beispiel 37 Standard	Beispiel 38 Standard	Beispiel 39 Standard	Beispiel 40 Standard	Beispiel 41 erfindungs- gemäß	Beispiel 42 erfindungs- gemäß	Beispiel 43 erfindungs- gemäß
Polyether 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Wasser	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Katalysator 1	0,12	0,12	0,12	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Katalysator 2	0,25	0,25	0,25	-	-	-	-	-	-
Silikonstabilisator 2	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Diethanolamin	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-
Isocyanat	A	A	A	C	C	C	5	5	5
Kennzahl (min-max)	100	70	120	100	80	120	100	60	130
Mechanische Eigenschaften									
Rohdichte [kg/m³]	43,5	46	42	43	43,5	44,0	44	46	43
Stauchhärte [kPa]	3,0	1,8	4,0	3,8	2,2	5,0	5,5	1,0	10,0
Zugfestigkeit [kPa]	116	96	113	119	77	146	153	30	204
Bruchdehnung [%]	140	190	100	110	110	110	120	80	100

DE 197 07 577 A 1

Vergleich der mechanischen Eigenschaften bei identischer, für MDI-Kaltformschaum optimierten Polyolfomulierung

Beispiele 44 bis 45

Polyolfomulierung	Beispiel 44 erfindungsgemäß	Beispiel 45 Stand der Technik
Polyether 2	100	100
Wasser	3,5	3,5
Katalysator 1	0,25	0,25
Silikonstabilisator 1	0,5	0,5
Isocyanat	5	E
Kennzahlspiel	60-130	60-130
Reaktionszeiten bei Kennzahl 100 [sec]	6/34/52	7/38/50
mechanische Eigenschaften	KZ 120 // 100 // 60	KZ 120 // 100 // 60
Rohdichte [kg/m ³]	48 // 47 // 54	55 // 55 // 54
Stauchhärte [kPa]	12,0 // 6,3 // 1,5	16,4 // 10,5 // 1,8
Zugfestigkeit [kPa]	200 // 150 // 40	260 // 160 // 50
Bruchdehnung [%]	90 // 100 // 100	100 // 100 // 110
DVR 50% [%]	9,7 // 7,1 // 19	13,9 // 7,8 // 9,6
DVR 75% [%]	14,4 // 10,0 // n.m.	15,2 // 8,4 // n.m.

Vergleich der mechanischen Eigenschaften unter Verwendung eines Polyesterpolyols bei vergleichbarer Polyolfomulierung

Beispiele 46 bis 48

Polyolfomulierung	Beispiel 46 Standard	Beispiel 47 Standard	Beispiel 48 erfindungsgemäß
Polyether 5	30	15	30
Polyether 1	70	85	70
Wasser	3,5	3,5	3,5
Katalysator 1	0,12	0,12	0,12
Katalysator 2	0,25	0,25	0,25
Silikonstabilisator 3	1,0	1,0	1,0
Diethanolamin	2,0	2,0	2,0
Isocyanat	A	A	5
Reaktionszeiten (sec)	6/50/72	7/55/110	7/45/70
Klebfreizeit (sec)		320	240
Bemerkungen	Kollaps		
Mechanische Eigenschaften			
Rohdichte [kg/m ³]		45	44
Stauchhärte [kPa]		3,3	5,3
Zugfestigkeit [kPa]		109	127
Bruchdehnung [%]		100	70
DVR 50% [%]		4,5	6,0
DVR 75% [%]		7,4	8,4

Patentansprüche

1. Elastische Polyurethan-Schaumstoffe mit einer Dichte von 25 bis 60 kg/m³, erhältlich durch die Umsetzung
 - a) einer Polyisocyanatkomponente, enthaltend ein Toluylendiisocyanat mit Biuretstruktur mit einem NCO-Wert im Bereich von 33 bis 47 Gew.-%,
 - b) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 12 000, einer Funktionalität ≥ 2 , einem Gesamtwassergehalt ≤ 8 Gew.-Teilen und gegebenenfalls einem Feststoffgehalt ≤ 40 Gew.-Teilen,
 - c) gegebenenfalls einer weiteren Polyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 1000 und einer Funktionalität ≥ 2 ,
 - d) gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Hilfs-, Zusatz- und Flammenschutzmitteln,
 - e) gegebenenfalls Treibmitteln,

DE 197 07 577 A 1

unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 30 bis 180, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e).

2. Elastische Polyurethan-Schaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanatkomponente a) eine Abmischung aus Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und/oder polymerem Diphenylmethandiisocyanat enthält.

3. Elastische Polyurethan-Schaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanatkomponente a) ein Toluylendiisocyanat mit Biuretstruktur mit einem NCO-Wert im Bereich von 30 bis 40 Gew.-% enthält.

4. Elastische Polyurethan-Schaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanatkomponente a) ein Toluylendiisocyanat mit Biuretstruktur mit einem NCO-Wert im Bereich von 40 bis 47 Gew.-% enthält.

5. Verfahren zur Herstellung elastischer Polyurethan-Schaumstoffe mit einer Dichte von 25 bis 60 kg/m³, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Polyisocyanatkomponente, enthaltend ein TDI mit Biuretstruktur mit einem NCO-Wert im Bereich von 33 bis 47 Gew.-%, mit

b) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 12 000, einer Funktionalität ≥ 2 einem Gesamtwassergehalt ≤ 8 Gew.-Teilen und gegebenenfalls einem Feststoffgehalt ≤ 40 Gew.-Teilen,

c) gegebenenfalls einer weiteren Polyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 1000 und einer Funktionalität ≥ 2 ,

d) gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Hilfs-, Zusatz- und Flammenschutzmitteln und

e) gegebenenfalls Treibmitteln umsetzt.